

銀クラスター正イオン 8-20 量体の光解離分光：

サイズ増大によるスペクトルおよび解離過程の変化

(九大院・理) ○伊藤智憲, 飛田健一郎, 荒川雅, 寺崎亨

Photodissociation spectra of silver cluster cations:
size effect on spectra and dissociation processes

(Kyushu Univ.) ○Tomonori Ito, Kenichiro Tobita, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】金属の光吸収特性はそのサイズに大きく依存する。例えば、金属原子の分光では原子軌道間の電子遷移に由来する鋭い線スペクトルが得られるが、金属ナノ粒子は電子の集団励起に起因する幅広い吸収帯を呈する。これらの光学励起過程の移り変わりは、原子とナノ粒子の中間サイズであるクラスター領域で起きると予想できる。そこで、電子の集団励起過程が出現するサイズの観測を目指して、金属クラスターに焦点を当てて光吸収分光測定を行っている。本発表では、銀クラスター正イオン (Ag_n^+) を対象に行なった光解離実験を報告する。

【実験】実験装置の概略を図 1 に示す。マグネトロンスパッタ法で生成した銀クラスター正イオンを四重極質量分析計によりサイズ選別した後、八極子イオンガイドを用いて四重極型の線形イオントラップに導いた。このイオントラップには、イオン減速のためのバッファ He ガスが一定の流量で導入されており、クラスターイオンはレーザー照射前に室温の He ガスと熱平衡に達する。光解離スペクトルは、注目するサイズのイオン量 N をレーザー照射の有 (N_{on})・無 (N_{off}) で測定し、解離収率 $\Delta N/N_{\text{off}}$ ($\Delta N = N_{\text{off}} - N_{\text{on}}$) で評価する、いわゆる "photodepletion" 法で取得した。光源としては、エキシマーレーザー (XeCl) 励起色素レーザー (Rhodamine 590, 610, 640) の出力を、BBO 結晶で第二高調波に変換し、波長範囲 285-335 nm (3.70-4.35 eV) の紫外光を用いた。

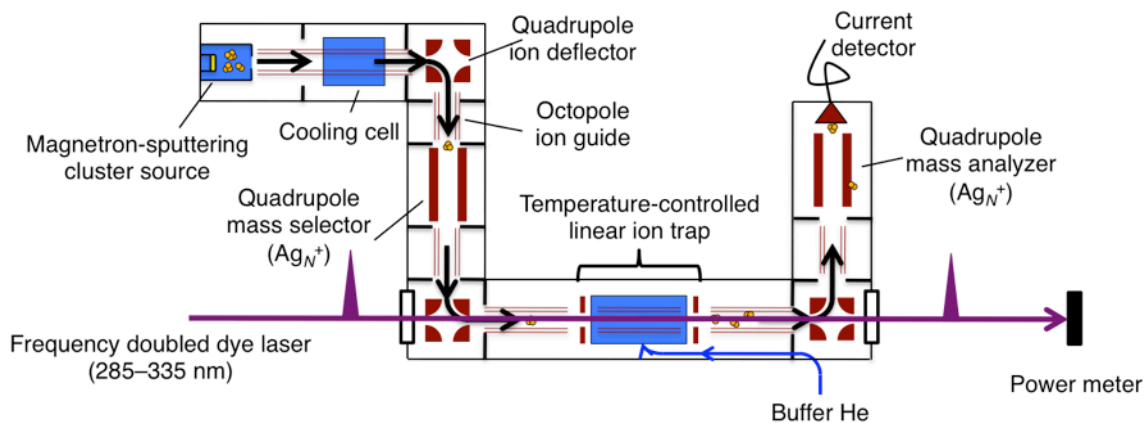


図 1. 実験装置の概略図

スペクトル測定と併せて密度汎関数に基づいた量子化学計算を行ない、 Ag_n^+ の安定構造、基準振動数を求めた。さらに得られた安定構造のうち、最安定構造の候補2つについて、時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法により 500 個の遷移エネルギーを求めた。計算はすべて Gaussian09 プログラムで行ない、汎関数および基底関数として (I) B3LYP/modified LANL2DZ, (II) LC- ω PBE/Def2-TZVPP, (III) CAM-B3LYP/Def2-TZVPP の3組を採用した。

【結果と考察】室温条件下で得られた Ag_9^+ の解離スペクトルを図 2(a)に示す。本実験の測定エネルギー範囲で、半値全幅が約 0.1 eV の吸収ピークが4本観測され、それぞれピークの一原子あたりの振動子強度は 0.1 未満であった。一方で、直径 20 nm の銀ナノ粒子について、表面プラズモン共鳴による半値全幅 0.2 eV、一原子あたりの振動子強度 0.2 の吸収が報告されている[1]。したがって、これら半値全幅と振動子強度の値から判断すると、本実験で観測した Ag_9^+ の光吸収ピークは分子軌道間の遷移と見なすのが妥当である。

量子化学計算によると、 Ag_9^+ の安定構造として図 3 に示す幾何構造が、方法(I)–(III)すべてで見つかった。方法(I)では構造 **A** が約 0.01 eV 安定であったが、長距離補正を加えた方法(II), (III)では構造 **B** が、それぞれ 0.4, 0.1 eV 程度安定であり、両者の安定化エネルギーが近接していることが推測された。図 2(b)–(d)の遷移エネルギーの計算値は、実測スペクトルの特徴をよく再現している。観測された 3.8, 3.9 eV の2つの吸収ピークは、それぞれ計算値 α (構造 **A** 由来), β (構造 **B** 由来) に対応することから、クラスタービーム中の Ag_9^+ には構造 **A** と **B** が共存していることが示唆された。

サイズ $n = 10\text{--}14$ についても同様に光解離スペクトルを測定し、半値全幅および振動子強度の情報から、光吸収が分子軌道間の電子遷移に由来すると推論した。一方で、 $15 \leq n \leq 35$ では解離収率 $\Delta N/N_{\text{off}}$ がレーザー光強度の二乗に比例したため、一光子では解離に至らないことが示唆された。今後、光閉じ込め分光法[2]との併用により、このサイズ領域の光吸収および解離過程の全貌を明らかにしていく。

References

- [1] S. Link, Z.L. Wang, and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529 (1999).
 [2] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, *J. Chem. Phys.*, **127**, 231101 (2007).

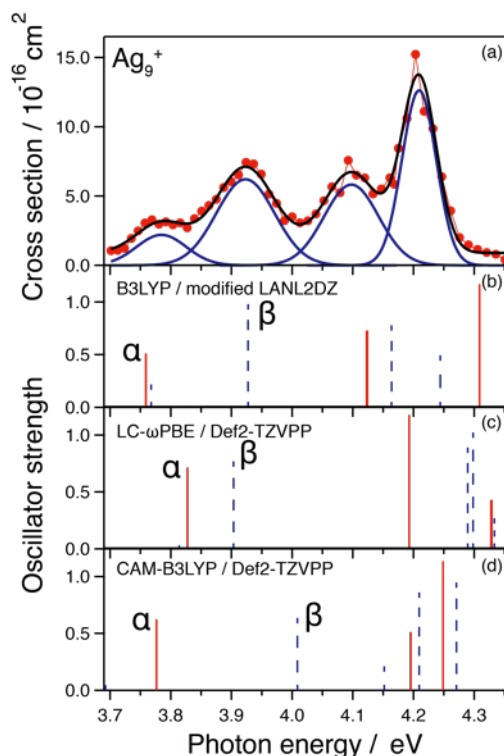


図 2. (a) Ag_9^+ の光解離スペクトル、(b)–(d) TD-DFT 法による励起エネルギーの計算値: 構造 **A** (実線), 構造 **B** (破線)

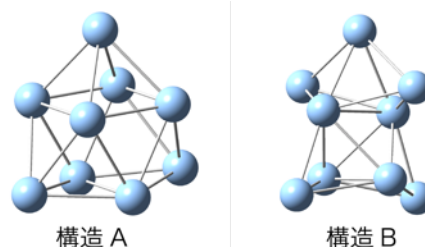


図 3. 量子化学計算による Ag_9^+ の幾何構造 (LC- ω PBE/Def2-TZVPP)